

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3035474 A1**

⑥ Int. Cl. 3:
B 32 B 27/08
B 65 D 65/40

⑳ Aktenzeichen: P 30 35 474.6-16
㉑ Anmeldetag: 19. 9. 80
㉒ Offenlegungstag: 8. 4. 82

Schroeder

㉓ Anmelder:
American Can Co., 06830 Greenwich, Conn., US

㉔ Erfinder:
Schroeder, George O., Appleton, Wis., US

㉕ Vertreter:
Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Stäeger, S.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Delaminierungsbeständiges, mehrschichtiges Gebilde sowie seine Verwendung zur Herstellung von Behältern**

DE 3035474 A1

DE 3035474 A1

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. H. FINCKE
DIPL.-ING. H. BOHR
DIPL.-ING. S. STAEGER

Patentanwälte Dr. Fincke · Bohr · Stoeger · Müllerstr. 31 · 8000 München 5

8000 MÜNCHEN 5,
Müllerstr. 31
Tel. (089) 24 60 61
* Claims München
Telex: 5 239 03 claim d

3035474

31 September 1980

Mappe No. B513
Bitte in der Antwort angeben

AMERICAN CAN COMPANY
American Lane
Greenwich, Connecticut 06830
V.St.v.A.

Delaminierungsbeständiges, mehrschichtiges
Gebilde sowie seine Verwendung zur Herstel-
lung von Behältern

A N S P R Ü C H E

1. Delaminierungsbeständiges, mehrschichtiges Gebilde, gekennzeichnet durch eine Sperrschicht aus einem im wesentlichen reinen Polymerisat oder Mischpolymerisat des Vinylalkohols, die an einer Schicht aus einem modifizierten Polyolefin haftet, das aus einem Polyolefin in Form eines Polymerisats oder Mischpolymerisats, vermischt mit einem Pfropfmischpolymerisat aus Polyäthylen und einem ungesättigten, ringverschmolzenen Carbonsäureanhydrid, besteht.
2. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht zwischen Schichten des modifizierten Polyolefins angeordnet ist.
3. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Schicht eines Polymerisats an der Schicht eines modifizierten Polyolefins haftet.

100000

0000474

-2-

4. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Schicht des Polymerisats an mindestens einer der Schichten des modifizierten Polyolefins haftet.
5. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht aus einem Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat besteht.
6. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht aus Polyvinylalkohol besteht.
7. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des modifizierten Polyolefins aus Polyäthylen, gemischt mit dem Ppropfmischpolymerisat des Polyäthylens, besteht.
8. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des modifizierten Polyolefins aus einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, gemischt mit dem Ppropfmischpolymerisat des Polyäthylens, besteht.
9. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus Polyolefin besteht.
10. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus Nylon besteht.
11. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat besteht.

-3-

ORIGINAL INSPECTED

12. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus einem Ionomer besteht.

13. Delaminierungsbeständiges, koextrudiertes, mehrschichtiges Gebilde, gekennzeichnet durch eine Sperrschicht aus einem im wesentlichen reinen Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat, die zwischen Schichten aus einem modifizierten Polyolefin angeordnet ist, das aus einem Polyolefin in Form eines Polymerisats oder Mischpolymerisats, vermischt mit einem Pfropfmischpolymerisat aus Polyäthylen und einem ungesättigten, ringverschmolzenen Carbonsäureanhydrid, besteht.

14. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Polyolefin aus Polyäthylen, vermischt mit dem Pfropfmischpolymerisat, besteht.

15. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Polyolefin aus einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, vermischt mit dem Pfropfmischpolymerisat, besteht.

16. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch eine Schicht über mindestens eine der Schichten des modifizierten Polyolefins, das in Form von Polyäthylen, Polypropylen, eines Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats und/oder eines Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisats, Nylon oder Ionomeren vorliegt.

17. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch eine Schicht über mindestens eine der Schichten des modifizierten Polyolefins, das in Form von Polyäthylen, Polypropylen, eines Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats

und/oder eines Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisats, Nylon oder Ionomeren vorliegt.

18. Delaminierungsbeständiges, koextrudiertes, mehrschichtiges Gebilde, gekennzeichnet durch

- a) eine Innenschicht eines im wesentlichen reinen Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats,
- b) eine Schicht eines modifizierten Polyolefins, die sich auf jeder Seite der Innenschicht befindet, wobei das modifizierte Polyolefin aus einem Pfropfmischpolymerisat des Polyäthylens und einem ungesättigten, ringverschmolzenen Carbonsäureanhydrid, vermischt mit einem Polyolefin in Form von Polyäthylen und/oder eines Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats, besteht und
- c) eine Außenschicht eines Polymerisats, die sich auf mindestens einer der Schichten des modifizierten Polyolefins befindet, wobei das Polymerisat bzw. Mischpolymerisat der Außenschichten, unabhängig voneinander, in Form von Polyäthylen, Polypropylen, eines Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats und/oder eines Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisats, Nylon oder Ionomeren vorliegt.

19. Delaminierungsbeständiges, koextrudiertes, mehrschichtiges Gebilde, gekennzeichnet durch eine Sperrschicht aus einem im wesentlichen reinen Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat, die zwischen zwei Schichten aus einem modifizierten Polyolefin angeordnet ist, das aus einer Mischung eines Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats und eines Pfropfmischpolymerisats aus Polyäthylen hoher Dichte und einem ungesättigten, ringverschmolzenen Carbonsäureanhydrid besteht.

20. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Schicht eines Polymerisats über mindestens eine der Schichten des modifizierten Polyolefins koextrudiert ist.
21. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus Polyäthylen besteht.
22. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat besteht.
23. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus einem Ionomer besteht.
24. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht aus Nylon besteht.
25. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Schicht aus Nylon und eine andere weitere Schicht über der anderen Schicht des modifizierten Polyolefins aus einem Ionomer besteht.
26. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Schicht aus Nylon und eine andere weitere Schicht über der anderen Schicht des modifizierten Polyolefins aus einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat besteht.
27. Delaminierungsbeständiges, koextrudiertes, mehrschichtiges Gebilde, gekennzeichnet durch eine Sperrschicht aus einem im wesentlichen reinen Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat und eine Schicht aus

einem modifizierten Polyolefin, das aus einer Mischung aus einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat und einem Pfropfmischpolymerisat aus Polyäthylen hoher Dichte und einem ungesättigten, ringverschmolzenen Carbonsäureanhydrid besteht.

28. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß Nylon auf der einen Seite der Sperrschicht und das modifizierte Polyolefin auf der anderen Seite koextrudiert ist.

29. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ionomer über die Schicht des modifizierten Polyolefins koextrudiert ist.

30. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß ein Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat über die Schicht des modifizierten Polyolefins koextrudiert ist.

31. Mehrschichtiges Gebilde nach Anspruch 27, gekennzeichnet durch eine Sperrschicht einer Stärke von $0,254 \times 10^{-3}$ cm.

32. Behälter, hergestellt unter Verwendung eines mehrschichtigen Gebildes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 31.

Delaminierungsbeständiges, mehrschichtiges
Gebilde sowie seine Verwendung zur Herstel-
lung von Behältern

Polyolefinfolien, wie solche aus Polyäthylen und Polypropylen, stellen aufgrund ihrer niedrigen Kosten, Heißversiegelbarkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit übliche Verpackungsmaterialien dar. Jedoch sind diese Polyolefine für Gase, einschließlich Sauerstoff, ziemlich stark durchlässig, so daß sie dann, wenn sie allein verwendet werden, zum Verpacken von gegen Sauerstoff empfindlichen Nahrungsmitteln und anderen Materialien, die in Gegenwart von Sauerstoff oder anderen atmosphärischen Gasen einem Abbau unterliegen, nicht voll befriedigen.

Es ist bekannt, daß Polymerisate und Mischpolymerisate des Vinylalkohols, nachfolgend als Vinylalkoholfolien bezeichnet, hervorragenden Widerstand gegen das Durchdringen von Gasen, insbesondere von Sauerstoff, zeigen. Zu Polyvinylalkoholfolien zählen solche aus Polyvinylalkohol und aus

Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten. Die angestrebten Eigenschaften der Vinylalkoholfolien verschlechtern sich durch die Gegenwart von Feuchtigkeit. Vinylalkoholfolien neigen auch dazu, strukturell brüchig zu werden, was insbesondere dann gilt, wenn sie in Form relativ dünner Schichten vorliegen, d.h. in einem Bereich von $2,54 \times 10^{-3}$ cm oder weniger. Es ist daher versucht worden, ein Vinylalkoholgewebe zwischen zwei äußeren Geweben aus Polyolefin zu laminieren, um eine Feuchtigkeitsschranke und einen strukturellen Träger des Vinylalkoholkerns zu erhalten. Ein Beispiel eines derartigen Gebildes, bei dem eine Innenschicht aus Äthylen/Vinylalkohol, gemischt mit einem anderen Polymerisat und in Sandwich-Struktur zwischen zwei äußeren Schichten des Polyolefins angeordnet, wird in der US-PS 3 882 259 beschrieben. Da die Eigenschaft des im wesentlichen reinen Vinylalkoholpolymerisats, gegen Sauerstoff als Sperrschicht zu wirken, bezüglich dieser Eigenschaft Vinylalkoholmischungen überlegen ist, wird es angestrebt, eine Folie aus im wesentlichen reinem Vinylalkohol innerhalb der Polyolefinschichten zu erhalten. Jedoch verbinden sich im wesentlichen reines Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat und Polyvinylalkohol nicht gut mit polymeren Filmen, insbesondere mit Polyolefinfilmen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein delaminierungsbeständiges, mehrschichtiges Gebilde, das gekennzeichnet ist durch eine Sperrschicht aus einem im wesentlichen reinen Polymerisat oder Mischpolymerisat des Vinylalkohols, die an einer Schicht aus einem modifizierten Polyolefin haftet, das aus einem Polyolefin in Form eines Polymerisats oder Mischpolymerisats, vermischt mit einem Ppropfmischpolymerisat aus Polyäthylen und einem ungesättigten, ringverschmolzenen Carbonsäureanhydrid, besteht.

Die Erfindung schafft demzufolge ein Foliengebilde, in dem eine im wesentlichen reine Polyvinylalkohol- oder Äthylen-Vinylalkohol-Schicht mit einer oder mehreren Polyolefinschichten unter geeigneter Adhäsion verbunden ist, um eine Delaminierung zu verhindern.

Eine erfindungsgemäße mehrschichtige Folie umfaßt eine Innen- bzw. Kernschicht des im wesentlichen reinen Vinylalkoholpolymerisats oder -Mischpolymerisats, wie Polyvinylalkohol (PVOH) oder ein Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat (EVOH), die an mindestens einer Schicht eines chemisch modifizierten Polyolefins haftet, wobei sich eine überraschend starke Haftung der Vinylalkohol-Innenschicht einstellt. Die mehrschichtige Folie kann durch Koextrusion hergestellt werden. Da die Innenschicht aus im wesentlichen reinem Polyvinylalkohol oder einem Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat hergestellt wird, kann die gesamte Folie sehr dünn ausgestaltet werden, wobei dennoch starke Undurchlässigkeit für Sauerstoff verbleibt. Die Schicht des modifizierten Polyolefins und die Innenschicht können mit zusätzlichen Schichten anderer Polymerisate koextrudiert werden, um ein integriertes Foliengebilde vielfältiger Eigenschaften der verschiedenen Folien in dem Gebilde zu erhalten. Dabei stellt sich ausreichende Haftung zwischen den Schichten ein, um der Delaminierung zu widerstehen.

Die modifizierten Polyolefine, die geeignete Haftung an der Vinylalkohol-Innenschicht zeigen, stellen Mischungen eines Polyolefins und eines Pfropfmischpolymerisats von Polyäthylen hoher Dichte mit einem darauf aufgepfropften ungesättigten, ringverschmolzenen Carbonsäureanhydrid dar. Der Polyolefinbestandteil der Mischung kann Polyäthylen oder ein Äthylen-Mischpolymerisat, wie ein Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, darstellen. Derartige modifizierte Polyolefine zei-

gen eine bemerkenswerte Fähigkeit, an Vinylalkohol-Materialien zu haften, insbesondere an Äthylen-Vinylalkohol-Materialien, wenn sie damit koextrudiert werden.

Die Sperrschicht für atmosphärisches Gas besteht vorzugsweise aus einem Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat, das ohne weiteres mit den Schichten des modifizierten Polyolefins und mit zusätzlichen Schichten extrudierbar ist. Trockenenes Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat ist sehr viel weniger für Sauerstoff durchlässig als das Handelsprodukt "Saran" (Vinylidenchlorid) von Extrusionsqualität. Bisher war Saran in dem technischen Bereich der Sauerstoff-Sperrschichtmaterialien für Folien vorherrschend. Die niedrige Durchlässigkeit des EVOH für Sauerstoff erlaubt es, eine sehr dünne Schicht auszubilden. Der Polyvinylalkohol zeigt dabei überlegene Sperrschichteigenschaften, ist jedoch weniger leicht zu koextrudieren. Polyvinylalkohol ist für laminierte Foliengestricke besser geeignet, in denen ein Polyvinylalkohol-Innengewebe extrusionsbeschichtet oder sonstwie mit den anhaftenden Schichten des modifizierten Polyolefins in Schichtform ausgebildet wird.

Nach einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der mehrschichtigen Folie werden Harze des modifizierten Polyolefins und des Materials der Innensperrschicht geschmolzen und als geschmolzene Folie koextrudiert. Zusätzliche Schichten des Polymerisatmaterials können in ähnlicher Weise über die Schichten des modifizierten Polyolefins koextrudiert werden. Des weiteren kann auch die Blasfolien-Koextrusions- und (Wasser-) Flachspritzen-Koextrusionstechnik (water quench coextrusion) angewandt werden. Alle diese Koextrusionsverfahren führen zu einer mehrschichtigen Folie mit hervorragender Haftung zwischen den Schichten und hoher Beständigkeit gegen das Durchdringen von Gas und Feuchtigkeit. Ein Heiß-

versiegeln der äußeren Schichten des Polyolefins ist ohne weiteres durchführbar. Demzufolge eignet sich ein derartiges mehrschichtiges Folienprodukt sehr gut zum Verpacken von Nahrungsmitteln wie auch vielen Nichtnahrungsmitteln, die eine Verpackung erfordern, die für Feuchtigkeit und Sauerstoff nicht durchlässig ist.

Weitere Zielsetzungen, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung, die sich mit bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung befaßt, ersichtlich.

Die mehrschichtige Folie gemäß der Erfindung weist eine innere Schicht bzw. einen Kern aus im wesentlichen reinem Polyvinylalkohol (PVOH) oder einem Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat (EVOH) auf. Hervorragende Haftung der Schichten in diesen Folien wird ohne das Erfordernis erhalten, die die Bindung verbessernde Materialien in die innere Schicht einzuführen. Ganz besonders wird es bevorzugt, daß sie aus der Innenschicht ausgeschlossen sind, da das Einbringen derartiger Fremdmaterialien die Eigenschaften der Innenschicht bzw. des Kerns beeinträchtigt, als Sauerstoff-Sperrschicht zu wirken. Im Ergebnis kann daher die Innenschicht ziemlich dünn, d.h. in dem Bereich von $0,254 \times 10^{-3}$ cm (0,1 mil) oder weniger, ausgebildet werden, während sie dennoch eine angemessene Eignung als Sauerstoff-Sperrschicht aufweist.

Vinylalkoholpolymerisate und-Mischpolymerisate, die für die Extrusion geeignet sind, sind im Handel erhältlich. Die Firma Kuraray (Japan) stellt ein Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat unter der Bezeichnung "EP-F" her, das 32 bis 36% Äthylen enthält und ein Molekulargewicht von 29.500 sowie einen Schmelzpunkt von 180°C (356°F) aufweist. Andere Hersteller liefern ebenfalls geeignete Äthylen-Vinylalkohol-

Mischpolymerisate. Ein geeignetes Mischpolymerisat weist etwa 29 % Äthylen, ein Molekulargewicht von 22.000 und einen Schmelzpunkt von 185°C (365°F) auf. Ein anderes enthält etwa 40 % Äthylen und hat ein Molekulargewicht von 26.000 und einen Schmelzpunkt von 163,9°C (327°F). Die folienartigen Gebilde, deren Eigenschaften in den folgenden Tabellen wiedergegeben werden, wurden anhand dieser im Handel erhältlichen EVOH-Harze hergestellt.

Die modifizierten Polyolefine, die die Schichten bilden, die der inneren Schicht benachbart sind, stellen Mischungen des Polyolefins und eines Pffropfmischpolymerisats aus Polyäthylen hoher Dichte (HDPE) mit einem ungesättigten, ringverschmolzenen Carbonsäureanhydrid dar. Der Polyolefinbestandteil der Mischung kann eine Anzahl von Harzen erfassen, wie Polyäthylen hoher, mittlerer und niedriger Dichte (HDPE, MDPE, LDPE), sowie Polyolefin-Mischpolymerisate, wie ein Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat (EVA) und ein Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat (EAA). Modifizierte Polyolefinmischungen werden in die US-PSen 4 087 587 und 4 087 588 beschrieben. Geeignete modifizierte Polyolefinmischungen werden von der Chemplex Company of Rolling Meadows, Illinois unter der Handelsbezeichnung "Plexar" vertrieben. Im Handel erhältliche Qualitäten derartiger modifizierter Polyolefine stellen Mischungen des Pffropfmischpolymerisats mit verschiedenen Polyolefinen dar. Hierzu zählen Plexar-I, eine Mischung mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, Plexar-II, eine Mischung mit Polyäthylen hoher Dichte, Plexar-II, des weiteren modifiziert mit einem Elastomeren, wie mit Polyisobutylene, und Plexar-III, eine Mischung mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, geeignet für die Gießfolien-Koextrusion. Es wurde gefunden, daß diese Materialien gut mit Extrusionsqualitäten des Äthylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats ohne das Erfordernis der Zugabe von Materialien zu den Polyolefin- oder Innenschichten, um das ge-

wünschte Ausmaß an Haftung zwischen den Schichten zu erreichen, koextrudieren.

Zu den anderen Materialien, die für Schichten verwendet werden, die den Schichten des modifizierten Polyolefins aufliegen, zählen beispielsweise Polyäthylen hoher, mittlerer und niedriger Dichte, Polypropylen, modifizierte Polyolefine, Polyolefin-Mischpolymerisate, wie Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat und Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat, sowie Mischungen von zwei oder mehreren der vorgenannten Polymerisate, Nylon und Ionomere, wie solche, die unter der Handelsbezeichnung "Surlyn" von duPont vertrieben werden. Fünf oder mehr Schichten können koextrudiert werden, um eine Folie mit einer Vielzahl angestrebter Eigenschaften in einem einzigen Arbeitsgang zu erhalten.

Beispiele koextrudierter Foliengebilde gemäß der Erfindung, die hergestellt und getestet wurden, werden bezüglich der Eigenschaften in den folgenden Tabellen beschrieben. Die Tabelle I befaßt sich mit der Sauerstoffdurchlässigkeit verschiedener Gebilde. Die Durchlässigkeit wird ausgedrückt in Milliliter Sauerstoff, die durch einen Quadratmeter des Gebildes während einer Zeitdauer von 24 Stunden treten. Die Durchlässigkeiten werden bei verschiedenen Feuchtigkeiten angegeben. Die Tabelle II weist die Haftung zwischen Schichten verschiedener Gebilde aus. Die Angaben wurden unter Verwendung eines Instron-Prüfgerätes erhalten, das die Kraft in Gramm pro cm der Folienbreite, die erforderlich ist, um ein Foliengebilde aufzutrennen, angibt.

In den Tabellen bedeutet das Wort "Schlupf", daß ein Schlupfmaterial, wie SiO_2 (Union Carbide 0291) den äußeren Oberflächenschichten zugefügt wurde, um deren Oberfläche stärker schlüpfrig zu machen. Pigmente, wie Ampacet 11078 sind einigen Schichten zugefügt worden. Die Abkürzung "DNS" be-

deutet, daß sich die Probe bei dem Haftungstest nicht auf-trennt.

Aus gewissen Folien der Beispiele wurden Behälter durch Heißversiegeln, um einen Beutel auszubilden, oder durch Thermoverformen, um einen Behälter herzustellen, hergestellt, in denen Nahrungsmittel verpackt und gelagert wurden, um die Leistungsfähigkeit der Folien zu beurteilen. Es zeigte sich dabei, daß die Behälter vorteilhafte Eignung aufwiesen. Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile gehen u.a. darauf zurück, daß die erwähnte Innenschicht eine hervorragende Sperrschicht für Sauerstoff darstellt, während die benachbarten Schichten die Sperrschicht vor dem Abbau bzw. der Verschlechterung der angestrebten Eigenschaften durch die Einwirkung von Wasserdampf schützt.

Es folgen die Tabellen I und II.

TABELLE I
SAUERSTOFFDURCHLÄSSIGKEIT

Beispiel Nr.	Foliengebilde	Stärke $\times 10^{-3}$ cm (mils)	O ₂ -Durchlässigkeit (ml/m ² /24h) ml (°C) % RF**
1	45 % Plexar I+S/10 % EVOH/45 % Plexar I+S*	2,54 (1.0)	0.2 (7,22) 0 1.8 (22,78) 0 2.56 () 50 24 () 100
2	45 % Plexar I+S/10 % EVOH/ 45 % Plexar I+S	7,62 (3.0)	1.95 () 50
3	1.35 Plexar III/0.3 EVOH/1.35 Plexar III+S	7,62 (3.0)	1.3 () 50
4	1.75 Plexar IIIB+S/0.2 Plexar IIIB/0.7 EVOH/ 0.2 Plexar IIIB/1.75 Plexar III+S		1 () 50
5	HDPE/Plexar III/EVOH/Plexar III/EVA- Mischung		
6	Plexar III/EVOH/Plexar III	3,3 (1.30)	2.0 () 50
7	EVA/Plexar III/EVOH/Plexar III/EVA	3,96 (1.56)	1.3 () 50
8	LDPE/Plexar III/EVOH/Plexar III/LDPE	3,76 (1.48)	0.67 () 50
9	30 % Nylon/ 10 % EVOH/20 % Plexar III/ 40 % EVA	3,87 (1.53) etwa 7,62 (3.0)	0.88 () 50 3.4 () 50 0.49 () 0 67.0 () 100
10	30 % Nylon/10 % EVOH/ 20 % Plexar/ 40 % Surlyn	etwa 7,62 (3.0)	
11	Nylon/EVOH/Plexar/Surlyn	8,48 (3.34)	2-4 () 0 93.0 () 100 9.8 () 0

12	Nylon/EVOH/Plexar/Surlyn	8,07 (3.18)	71.0 (22,78)	100
13	Nylon/EVOH/Plexar/Surlyn	7,72 (3.04)	3.5 (")	0
14	Nylon 6/EVOH/Plexar I	7,85 (3.09)	66.0 (")	100
15	Nylon 6/EVOH/Plexar I	7,95 (3.13)	2.2 (")	0
16	Nylon 6/EVOH/Plexar I	7,42 (2.92)	72.0 (")	100
17	0.74 Plexar I/0.34 EVOH/0.74 Plexar I	4,63 (1.82)	1.7 (")	0
18	0.73 Plexar I/0.34 EVOH/0.68 Plexar I	4,45 (1.75)	50.0 (")	100
19	0.5 Plexar I/.5 EVOH/0.76 Plexar I	4,47 (1.76)	2.8 (")	0
20	0.53 Plexar I/0.38 EVOH/0.77 Plexar I	4,27 (1.68)	49.0 (")	100
21	Plexar III/EVOH/Plexar (500 ppm S)	8,48 (3.34)	11.0 (")	0
22	30 % Nylon/10 % EVOH/20 % Plexar III/ 40 % EVA	8,26 (3.25)	4.5 (")	100
23	HDPE/Plexar 1591A/EVOH/Plexar 1591A/ EVA-Mischung	4,45 (1.75)	4.0 (")	100
24	LDPE/Plexar 1591A/EVOH/Plexar 1591A/LDPE	3,99 (1.57)	0.6 (")	0
25	Plexar III/EVOH/Plexar III (500 ppm S)	7,74 (2.9)	0.6 (")	0
26	Plexar/EVOH/Plexar	7,54 (2.97)	6.0 (")	100
27	Plexar/EVOH/Plexar	11,4 (4.6)	64.0 (")	100
28	43% Plexar I+Pigment/14 % EVOH/ 43 % Plexar I+Pigment+S	5,08 (2.0)	22.0 (")	100
29	30 % Nylon/10 % EVOH/20 % Plexar/ 40 % Surlyn	7,62 (3.0)	1 (")	50
			3.4 (")	0
			4.4 (")	50
			107 (")	100

30	30 % Nylon/10 % EVOH/20 % Plexar/ 40 % Surllyn	7,62 (3.0)	10. 117.	(") (")	0 100
31	30 % Nylon/ 10 % EVOH/ 20 % Plexar/ 40 % Surllyn	7,62 (3.0)	3.5 116	(") (")	0 100
32	30 % Nylon/10 % EVOH/ 20 % Plexar/ 40 % Surllyn	7,62 (3.0)	114	(")	100
33	33 % Nylon 666/15 % EVOH/52 % Plexar I	7,85 (3.09)	33	(")	100
34	3.0 Plexar/0.75 EVOH/1.25 Plexar	12,57 (4.95)	1.4	(")	100
35	0.8 Plexar/0.8 EVOH/0.8 Plexar	6,35 (2.5)	2.9	(")	100

Anmerkung: * S = Schlupf

** RF = Relative Feuchtigkeit

TABELLE II

HAFTUNG ZWISCHEN DEN SCHICHTEN

Beispiel Nr.	Foliengebilde	Haftung g/cm (90°)
36	dgl. wie im Beispiel 1	74,8
37	" " " 2	48,03
38	" " " 33	18,90
39	30 % Nylon/ 10% EVOH/20 % Plexar III/ 40 % Surllyn 1601-B	24,02-29,53 (Plexar-EVOH)
40	Plexar III/EVOH/Plexar III	38,58
41	LDPE/Plexar III/EVOH/Plexar III/LDPE	66,93
42	EVA/Plexar III/EVOH/Plexar III/EVA	64,17
43	43 % Plexar I/14 % EVOH/43 % Plexar I	38,98
44	43 % Plexar I+Pigment/14 % EVOH/43 % Plexar I+Pigment	22,44
45	43 % Plexar I+Pigment/14 % EVOH/43 % Plexar I+Pigment	20,87
46	43 % Plexar RMB 1541+Pigment/14 % EVOH/ 43 % Plexar RMB 1541+Pigment	25,59
47	43 % Plexar RMB 1632+Pigment/14 % EVOH/ 43 % Plexar RMB 1632+Pigment	233,86
48	Plexar III/EVOH/Plexar 1774-A	111,8 (1774-EVOH) 69,68 (III-EVOH)
49	Plexar III/EVOH/Plexar 1774-B	134,25 (1774-EVOH) 65,35 (III-EVOH)
50	60 % LDPE/7.5 % Plexar/ 10% EVOH/ 7.5 % Plexar/EVA-Mischung	83,86-99,21

- 51 60 % LDPE/7.5 % Plexar/ 10 % EVOH/
7.5 % Plexar/EVA-Mischung
114, 56-129, 53
- 52 dgl. wie im Beispiel 29
30,7 (Plexar-EVOH)
154,7 (Plexar-Surlyn)
DNS (Nylon-EVOH)